

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 04050105 A

(43) Date of publication of application: 19.02.92

(51) Int. Cl

C01B 13/18
C01F 1/00
C01G 49/00
C01G 51/04
C01G 53/04

(21) Application number: 02157317

(22) Date of filing: 15.06.90

(71) Applicant: NISSAN CHEM IND LTD

(72) Inventor: ARAIKUNIO
AJIRI MASAFUMI

(54) PRODUCTION OF METAL OXIDE FINE PARTICLE

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the title fine particles with improved crystallinity by continuously feeding an aqueous metal salt solution into a reaction zone at each specified temperature and pressure and carrying out the decomposition of the metal salt(s).

CONSTITUTION: An aqueous metal salt solution with a concentration of 0.0001-1mol/l containing at least one kind of salt of metal selected from the groups IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIB and VIIIB metals and transition metals, such as inorganic acid salt(s) (e.g. nitrate, hydrochloride, sulfate) and/or organic

acid salt(s) (e.g. acetate, oxalate, lactate) of Cu, Ca, Al, Si, Y, Ti, V, Cr, Fe, Ni etc., is fed into a pressure-proof tubular or tank-shaped fluidized reaction vessel where a reaction is made at 2-200°C under a pressure of 360kg/cm², the subcritical or supercritical conditions for water. After completing the reaction, the system is cooled prior to depressurization, and the reaction product is then brought to a normal pressure system where the product is filtered and dried, thus giving the objective metal oxide fine powder. The above aqueous metal salt solution may be incorporated with aqueous alkaline and/or acidic solution(s) or a reductive or oxidative gas.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑪ 公開特許公報(A)

平4-50105

⑫ Int. Cl.⁵

C 01 B 13/18
 C 01 F 1/00
 C 01 G 49/00
 51/04
 53/04

識別記号

庁内整理番号

H

2104-4G
 9040-4G
 9151-4G
 9151-4G
 9151-4G

⑬ 公開 平成4年(1992)2月19日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全5頁)

⑭ 発明の名称 金属酸化物微粒子の製造方法

⑮ 特 願 平2-157317

⑯ 出 願 平2(1990)6月15日

⑰ 発 明 者 新 井 邦 夫 宮城県仙台市太白区富沢3-4-6

⑰ 発 明 者 阿 尻 雅 文 宮城県仙台市太白区三神峯1-3-3

⑰ 出 願 人 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

明 細 書

1. 発明の名称

金属酸化物微粒子の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 金属塩より金属酸化物微粒子を製造する方法において、金属塩の水溶液を200℃以上、160kg/cm²以上で処理し、金属塩の分解反応を行うことを特徴とする金属酸化物微粒子の製造方法。

(2) 金属塩の水溶液を200℃以上、160kg/cm²以上の反応帯域に連続的に供給し、金属塩の分解反応を行うことを特徴とする請求項(1)記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

(3) 金属塩の分解反応を流通型反応器を用いて連続的に行なうことを特徴とする請求項(2)記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

(4) 金属塩の水溶液にアルカリ性又は/及び酸性の水溶液を加えることを特徴とする請求項(1)乃至(3)記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

(5) 金属塩の水溶液に還元性ガス或いは酸化性ガ

スを導入することを特徴とする請求項(1)乃至(4)記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は金属酸化物微粒子の製造方法に関し、更に詳しくは金属塩の水溶液を水の亜臨界乃至超臨界条件である200℃以上、160kg/cm²以上で処理し、金属酸化物の水和物であるオキシ水酸化物も含む金属酸化物微粒子の製造方法に関する。

(従来の技術)

金属酸化物微粒子は、セラミックス、エレクトロニクス、触媒、化粧品、塗料等の原料あるいは強化材、改質材フィラー等として広範囲の分野で使用されている。金属酸化物微粒子を得る方法は種々知られている。その製造方法としては、例えば共沈法、加熱加水分解法、水熱反応法が主に行われている。

(発明が解決しようとする課題)

上記分野で要求される金属酸化物微粒子の特性

は粒度分布幅が狭く、1個1個の形状がそろっていて、結晶性が高く、枝分れ、双晶がなく更に2次凝集が少ないと等が要求される。また別の場合は均一に凝集させたり、よりアモルファスとする場合も要求される。このような金属酸化物微粒子を製造する方法として共沈法、加熱加水分解法、水熱反応法が従来から行われているが、共沈法においては、温度、濃度、仕込み比、仕込み速度、原料の供給方法、攪拌等が大きな影響を与え、必ずしも粒径が一定にならず粒度分布が広くなったり、結晶性が不充分であったりして満足なものが得られるとはかぎらない。

この解決策として、種々の添加剤を加えたり、反応終了後に熟成を行う等の種々の工夫がなされている。また、加熱加水分解法あるいは水熱反応法では、オートクレーブを用い、通常30分～48時間と比較的長い反応時間または熟成時間を必要とし、生産効率が良い製造方法は確立されていない。

本発明者らは種々検討を行った結果、金属塩の

Fe、Co、Ni等の硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩、オキシ塩酸塩、磷酸塩、硼酸塩、亜硫酸塩、弗酸塩、酸素酸塩等の無機酸塩及び蟻酸、酢酸、クエン酸、藤酸、乳酸等の有機酸塩が挙げられる。これらの金属塩は、2種以上組み合わせて使用することも可能である。更にこれらの金属の錯体も使用可能である。装置材質の腐食等を考慮すると硝酸塩が好ましい。

水溶液中の金属塩の濃度は溶解していれば良いので特に限定しないが、0.0001～1モル/Lの範囲が好ましい。

反応方式は、回分式、半回分式でも可能だが、上記の原料溶液を、耐圧性の管型又は槽型等の流通型反応器を用いる連続法が良く、特に管型反応器を用いる連続法が好ましい。

反応温度、反応圧は水の亜臨界乃至超臨界条件である200°C以上、160kg/cm²以上で行う。好ましい温度範囲は300°C～500°C、好ましい圧力範囲は250kg/cm²～500kg/cm²であり、特に水の超臨界条件下で行

水溶液を水の亜臨界乃至超臨界条件下で処理することにより、粒度分布の狭い、粒子形状が揃った、結晶性の高い、優れた特性を有する金属酸化物微粒子が短時間で得られることを見出し本発明を完成した。

本発明の目的は、優れた特性を有する金属酸化物微粒子を製造する方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

即ち、本発明は、金属塩より金属酸化物微粒子を製造する方法において、金属塩の水溶液を200°C以上、160kg/cm²以上で処理し、金属塩の分解反応を行うことを特徴とする金属酸化物微粒子の製造方法に関する。

本発明で使用する金属塩としては、水溶性なら特に限定しないが、IB属金属、IIA属金属、IIB属金属、IIIA属金属、IIIB属金属、IVA属金属、IVB属金属、VA属金属、VB属金属、VIB属金属、VIB属金属、遷移金属等の金属塩が使用できる。例えば、Cu、Ba、Ca、Zn、Al、Y、Si、Sn、Zr、Ti、Sb、V、Cr、Mn、

うのが好ましい。

反応後の生成物は脱圧前に冷却し、減圧弁を通して、常圧系に一定速度で流出させ反応生成物を回収するか、あるいは脱圧フラッシュにより反応生成物を回収する。反応器での反応時間（滞留時間）は反応条件により異なるが通常、2分～1時間で可能である。

本発明方法において、金属塩水溶液にアルカリ性又は/及び酸性の水溶液を添加してもよい。アルカリとしては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられ、酸としては硫酸、硝酸、塩酸、炭酸、磷酸等の無機酸及び蟻酸、酢酸、クエン酸、藤酸、乳酸等の有機酸が挙げられる。

更に、本発明方法において、金属塩水溶液に水素等の還元性ガス或いは酸素等の酸化性ガスを導入しても良い。

このようにして得た反応物より、目的の金属酸化物微粒子の分離は公知の方法が適用できる。例えば、濾過、遠心分離、スプレードライ、限外濾

過膜等により行なえる。また直接脱圧フラッシュにより乾燥物を得ることも出来る。

水の亜臨界乃至超臨界条件下では、水の解離が飛躍的に高まり金属塩の水溶液に対してより強い酸として働くので、金属塩の加水分解反応や複分解反応が極めて容易に進行する。また、亜臨界乃至超臨界条件下では、イオン積、誘電率、拡散速度、熱伝導等の流体の物性が大きく変化するため、反応経路や反応速度を制御することにより金属酸化物微粒子の形状や、大きさを容易に制御することができる。更に、亜臨界乃至超臨界条件下では、気相に比較して熱伝導係数が大きく、液相と比較すると拡散係数が極めて大きくできる。このため、分子レベルのミクロな大きさに至るまで反応器内の反応条件を広い範囲で一様にでき、温度勾配や、圧力勾配、濃度のバラツキに起因する粒子径分布の増大や粒子形状のバラツキを抑制することができる。

以上述べたように、本発明方法は、短時間で、反応を完了する事ができ、また原料濃度、アルカ

リ、酸等の添加、還元性ガスまたは酸化性ガスの導入、反応温度及び反応圧力等の反応条件を変えることによって、粒径や形状が均一な金属酸化物微粒子を容易に得ることができる特徴がある。

〔実施例〕

以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。

尚、実施例は以下に述べる反応装置A及びBを用いて行った。

〔反応装置A〕

耐圧ポンプの吸引部が原料の水溶液中にパイプで入り、ポンプの吐出部側が外径3.18mm、内径1.85mmのステンレス製パイプに接続されコイル状に巻いた12mの反応器を加熱炉内に設置し、加熱部の出口部に冷却部設け、更に減圧弁を設け、常圧で回収器に、反応生成物を回収できるようにした反応装置。

〔反応装置B〕

反応装置Aの反応器を外径9.53mm、内径6.23mm、長さ400mmのステンレス製パイプ

に変えた反応装置。

実施例1

反応装置Aを用いて、硝酸アルミニウムの0.01モル/lの水溶液を反応器に流速4ml/minで350°C、300kg/cm²で反応させた。得られた生成物は白濁した水溶液であった。反応生成物を滤過、乾燥して得た粉末をX線回折で分析すると100%ペーマイト(AlOOH)が生成していた。電子顕微鏡写真で観察すると図1に示すように、粒径1500×700nmの紡錘状の形状の揃ったものが得られている。

実施例2～12

反応装置A又はBを用い表-1に記載の金属塩の水溶液を用い、表-1に示す条件で実施例1と同様にして反応を行った。生成物はX線回折で分析し、電子顕微鏡写真で粒子形状を観察した。電子顕微鏡写真の代表例を図2～図7に示す。

表-1に示すように、硝酸アルミニウムの場合は、濃度及び反応条件により、種々の形状及び大きさのペーマイトが得られている。

また、鉄塩の場合は、アニオン、カチオンの影響で生成する物質が異なっている。更に、原料濃度が低い程微細な粒子が得られている。

(以下余白)

表-1

実施例	反応 装置	反応条件					生成物		
		金属塩	濃度 mol/L	温度 ℃	圧 kg/cm ²	流速 * 1	X線回折	粒子形状	大きさ nm
1	A	硝酸アルミニウム	0.01	350	300	4	ベーマイト	紡錘状	1500×700
2	同上	同上	0.053	400	300	4	同上	針状	700×100
3	同上	同上	0.01	300	400	4	同上	鱗片状	200
4	同上	同上	0.01	400	400	4	同上	六角形 薄板状	300
5	同上	同上	0.002	400	350	4	同上	正方形 板状	200
6	同上	同上	0.0004	400	350	4	同上	正方形 板状	100
7	B	硝酸鉄 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	0.1	400	350	4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	橢円形	50~100
8	同上	同上	0.02	400	350	4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	橢円形	30~60
9	A	硫酸鉄 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0.01	400	400	4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + Fe_3O_4	球状	20
10	B	クエン酸Ⅲ鉄NH ₃	0.02	400	350	6	Fe_3O_4	橢円形	20~50
11	同上	硝酸コバルト	0.02	400	350	5	Co_3O_4	八面体	40~250
12	同上	硝酸ニッケル	0.02	400	350	6	NiO	針状	100×400

* 1 : ml/min

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1で得られたベーマイトの粒子構造の電子顕微鏡写真である。

第2図は実施例3で得られたベーマイトの粒子構造の電子顕微鏡写真である。

第3図は実施例5で得られたベーマイトの粒子構造の電子顕微鏡写真である。

第4図は実施例7で得られた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粒子構造の電子顕微鏡写真である。

第5図は実施例8で得られた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粒子構造の電子顕微鏡写真である。

第6図は実施例10で得られた Fe_3O_4 の粒子構造の電子顕微鏡写真である。

第7図は実施例11で得られた Co_3O_4 の粒子構造の電子顕微鏡写真である。

第1図



第2図



BEST AVAILABLE COPY

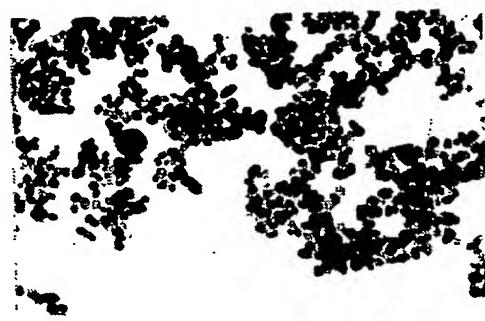
特開平4-50105 (5)

第3図



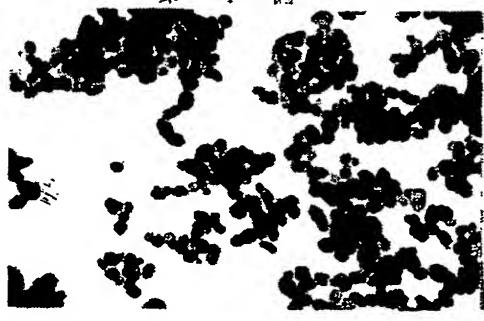
100 nm

第5図



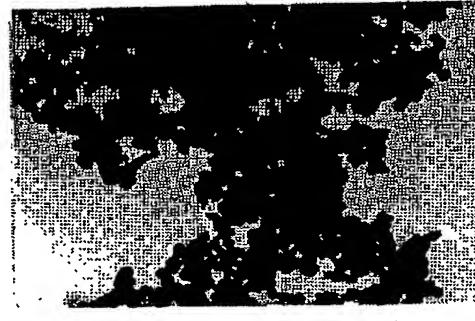
100 nm

第4図



100 nm

第6図



100 nm

第7図



100 nm